

## 明 細 書

## マグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤

## 5 技術分野

本発明は、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金の防錆剤、及びそれを用いたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に関する。

## 10 背景技術

マグネシウムは実用構造材料用金属の中で最も軽量であり、比強度が高く機械加工が容易であることから自動車部品、コンピュータや音響機器等の電気製品、航空機部品等に広く使用されている。また、一般的にマグネシウム及びマグネシウム合金成型品はダイカスト法、押し出し成型法、  
15 型法、圧延成型法による製造が主であるが、近年、射出成形機を用いた所謂チクソモールディング法が技術的に確立されるに至り、成型品の形状の自由性と生産性、物性の向上が可能となり、その応用範囲が一層拡大している。

しかしながら、マグネシウムは実用構造材料用金属の中で最も卑であるため、酸化され易いという欠点を有しており、防錆が重要な課題とな  
20 っている。

一般にトリアゾール化合物は金属の防錆剤として知られており、例えば特公昭52-1377号には4H-1, 2, 4-トリアゾール化合物がマグネシウムを含む種々の金属の気化性防錆剤として記載されている。  
25 また、特開平5-65680号には1, 2, 3-及び1, 2, 4-トリアゾール化合物が亜鉛及び亜鉛系表面処理鋼板の防錆剤として有効であるこ

とが記載されている。

本発明者等は、芳香族カルボン酸及びその塩類がマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤として有効であること、該芳香族カルボン酸及びその塩類とトリアゾール系化合物及び／又はピラゾール系化合物とを併用することで防錆効果が向上することを見出した（例えば、特許文献 1 参照）。

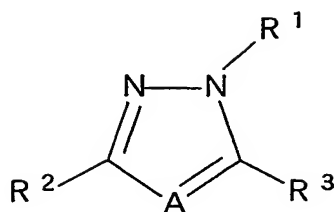
〔特許文献 1〕 WO 0 0 / 4 0 7 7 7

しかしながら、芳香族カルボン酸及びその塩類とトリアゾール系化合物及び／又はピラゾール系化合物とを併用すると、塗装密着性が不十分となることが判明した。また、特公昭 5 2 - 1 3 7 7 号に記載の 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾールのマグネシウムに対する防錆効果は不十分であり、ある特定のトリアゾール類でなければマグネシウム及びマグネシウム合金に対する十分な防錆効果を有することができない。

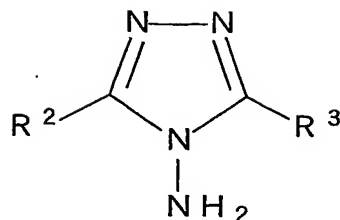
本発明の目的はマグネシウム及び／又はマグネシウム合金に対して優れた防錆効果を有するとともに塗装密着性の優れた防錆剤、及びそれを用いたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明は、式（1）～（2）で表される化合物及びその塩類からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を有効成分として含有するマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤に係る。



(1)



(2)

[式中、 $R^1$ は水素原子又は $C_{1-4}$ アルキル基、 $R^2$ は水素原子、 $C_{1-4}$ アルキル基、メルカプト基又はヒドロキシ基、 $R^3$ は水素原子、 $C_{1-4}$ アルキル基又はヒドロキシ基、 $A$ は $-N=$ 又は $-C(R^4)=$ 、  
5  $R^4$ は水素原子又はアミノ基を示す。]

また、本発明は、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、  
(A) 表面処理剤により処理した後、(C) マグネシウム用防錆剤で処理する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、該防錆剤として上記の防錆剤を使用する、処理され  
10 たマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

また、本発明は、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、  
(A) 表面処理剤により処理した後、(B) 防錆前処理剤で処理し、次いで (C) マグネシウム用防錆剤で処理する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、該防錆剤として  
15 て上記の防錆剤を使用する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

また、本発明は、マグネシウム用防錆剤で処理する工程を2回以上繰り返す処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

20 本発明は、前記 (A)、(B)、(C) の各工程の少なくとも1以上の次

の工程において、水洗工程を付加するマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

また、本発明は、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、  
(1) 必要によりバリ取りし、(2) 表面処理剤で処理し、(2-1) 水洗し、(3) 防錆前処理剤で処理し、(3-1) 水洗し、(4) マグネシウム用防錆剤で防錆処理し、(4-1) 水洗し、(5) 乾燥、(6) 塗装又はメッキ処理した後、(7) 組み立てる、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、上記マグネシウム用防錆剤として上記の防錆剤を使用する、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

また、本発明は、マグネシウム用防錆剤で処理する工程を2回以上繰り返す上記のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法に係る。

本発明者らは、前記芳香族カルボン酸及びその塩類とトリアゾール系化合物及び／又はピラゾール系化合物とを併用した場合、塗装密着性の低下の原因が該芳香族カルボン酸及びその塩類にあることを見出した。更にある種のトリアゾール系化合物及びピラゾール系化合物から選ばれた化合物単独で、該芳香族カルボン酸及びその塩類と同等或いはそれ以上の防錆効果が発揮されることを見出し、本発明を完成した。

本発明のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤は式(1)で表される化合物及びその塩類からなる群より選ばれた少なくとも1種を有効成分として含有するものである。

なお、本明細書において、 $C_{1-4}$ アルキル基とは、炭素数1から4の直鎖状又は分枝状アルキル基を示し、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

式(1)で表される化合物としては、Aが-N=である1,2,4-トリアゾール化合物、Aが-C(R<sup>4</sup>)=であるピラゾール化合物を挙げることができる。式(2)で表される化合物も1,2,4-トリアゾール化合物である。

5 1,2,4-トリアゾール化合物としては、例えば、3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1-メチル-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1-エチル-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1-イソプロピル-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール等が挙げられる。これらトリアゾール化合物は、1種単独で、又は  
10 2種以上を併用することができる。また、これらトリアゾール化合物の塩類としては、各種有機塩基及び無機塩基との塩類を用いることができる。

有機塩基の具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールア  
15 ミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂肪族アミン類、1-アミノピロリジン、モルホリン、DBU(1,8-ジアザビ  
20 シクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN(1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)等の環状アミン類等を例示できる。

無機塩基の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、ヒドラジン等を  
25 例示できる。これら塩基は、1種単独で、又は2種以上を併用することができる。これら塩基の中でもアルカノールアミン類、アルカリ金属水酸化物、ヒドラジンが好ましい。

本発明で使用するトリアゾール化合物は、概してpH 3程度の酸性物質であるので、これら塩基の使用量としては、略中性域となるように調整して加えればよい。

本発明において、特に好ましいトリアゾール化合物及びその塩類としては、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール及びそのアルカノールアミン塩、アルカリ金属塩、ヒドラジン塩が挙げられる。

ピラゾール化合物としては、例えば3,5-ジメチルピラゾール、3,5-ジエチルピラゾール、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、3-エチル-5-ヒドロキシピラゾール、3-イソプロピル-5-ヒドロキシピラゾール、4-アミノピラゾールが挙げられる。これらピラゾール化合物は、1種単独で、又は2種以上を併用することができる。

本発明の防錆剤は、そのままで用いてもよいが、通常適当な溶媒に溶解させた形態で用いるのが好ましい。溶媒としては水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類並びにこれらの混合溶媒を例示できるが、コスト面、作業者の安全面、廃液処理面等を考慮して、水溶液の形態で用いるのが特に好ましい。その時のトリアゾール化合物

又はピラゾール化合物の配合量は適宜設定できるが、通常、合計量で、溶液の0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、更に好ましくは0.05～1重量%とすればよい。

また、本発明の防錆剤には、その他のマグネシウム用防錆剤を添加して使用することも可能であるが、tert-ブチル安息香酸、トルイル酸等の芳香族カルボン酸類及びその塩類を同時に使用すると、塗装密着性が低下してしまうため好ましくない。

本発明のマグネシウム又はマグネシウム合金用防錆剤を適用し得るマグネシウム又はマグネシウム合金としては特に制限されず、マグネシウム単体又はマグネシウムと他の金属等からなる合金、複合材料等に広く適用することができる。他の金属としては、アルミニウム、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル、銅、鉛、錫、カルシウムより選ばれる1種又は2種以上を例示できる。

本発明の防錆剤は流通の便を考慮し、固体又は濃縮液とし、使用時に所定の濃度に水で溶解又は希釈して使用するのが好ましい。

本発明の防錆剤の処理は、該防錆剤を溶液の形態としてマグネシウム又はマグネシウム合金のインゴット、チップ又は各種成型品の表面にスプレーやロールコーター等を用いて噴霧或いは塗布したり、溶液中にこれらを浸漬させる等の方法を採用することができる。防錆剤は0～90℃、好ましくは5～80℃程度、さらに好ましくは10～70℃程度で使用するのがよい。本工程において、効果を損なわない程度で防錆剤に界面活性剤等の添加剤を加えてもよい。また超音波処理を施してもよい。

界面活性剤としては公知のものが使用でき、例えば、ノニオン性、両性等の界面活性剤が好ましく使用でき、カチオン性等の界面活性剤も使用することができる。

ノニオン性界面活性剤としては、特に制限されず、具体的には例えば、

ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類、ソルピタンモノラウレート、  
5 ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレート等のソルピタン脂肪酸エステル類、グリコールモノステアレート等のグリコール脂肪酸エステル類、脂肪酸モノグリセリド類等を挙げることができる。中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類が好ましく、更にHLB値が13～15であるものが特に  
10 好ましい。

両性界面活性剤としても特に制限されず、具体的には例えばアルキルβ-アミノプロピオン酸類、アルキルβ-イミノジプロピオン酸類、β-アミノプロピオン酸等のアミノカルボン酸類、トリメチルグリシン等の  
15 ベタイン類が挙げられ、中でもβ-アミノプロピオン酸、ベタイン類が好ましい。

カチオン性界面活性剤としても特に制限されず、具体的には例えば、脂肪族アミンハロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルピリジニウム、第4級アンモニウム塩等を挙げることができ、中でも脂肪族アミンハロゲン酸  
20 塩、第4級アンモニウム塩が好ましい。

上記界面活性剤は単独で用いてもよく、或いは2種以上を混合して使用してもよい。また、界面活性剤の配合量は、通常組成物全量の0.0001～50重量%程度、好ましくは0.0001～10重量%程度とすればよい。

25 本発明の防錆剤の使用量としては、特に制限は無く、被処理物の表面を一様に被覆可能な量を使用すればよい。



本発明の防錆剤を用いることで、チクソモールディング法又はダイカスト法により成型された成型品表面を処理すれば、塗装前の状態で長時間成型品を流通、保管させることができ、製造工程の合理化に寄与するところが大きい。即ち、従来、チクソモールディング法やダイカスト法

5 (ホットチャンバーダイカスト法及びコールドチャンバーダイカスト法)により成型されたマグネシウム成型品及びマグネシウム合金成型品は、表面の腐食速度が大であるため、成型後直ちに塗装処理するか、一旦防錆処理を施した後、塗装前に防錆剤等を除去する必要があったが、本発明の防錆剤により表面処理した場合は、その上から直接塗装を施し  
10 ても塗装に対して悪影響がなく、従来のような除去工程が不要である。

本発明の防錆剤を処理した後、塗装して得られる塗装塗膜はマグネシウム成型品表面との密着性に優れているため、塗装を要するマグネシウム及び／又はマグネシウム合金成型品の表面に使用するのに極めて適している。

15 本発明の防錆剤の使用に際しては、防錆効果を高めるために予め被処理物の表面を脱脂洗浄した上で、用いるのが好ましい。溶剤脱脂、アルカリ脱脂、エマルジョン脱脂、酸脱脂等の公知の脱脂処理工程を適用でき、それらの工程の一つ又はそれ以上を組合わせてもよい。

本発明においては、上記の脱脂工程に後に、表面処理工程、防錆前処理工程、防錆処理工程を行うことにより、処理されたマグネシウム及び  
20 /又はマグネシウム合金製部品を製造することができる。防錆処理工程は1回でも良いが、2回以上行う場合、より優れた防錆効果を得ることができ好ましい。

本発明の防錆剤を処理したマグネシウム及び／又はマグネシウム合金  
25 製部品の製造方法としては、WO 01/83849に記載の方法に類似した方法において、マグネシウム用防錆剤として本発明の防錆剤を適用

するのが特に好ましい。

即ち、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、(A) 表面処理剤により処理した後、(C) マグネシウム用防錆剤で処理する、  
処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法  
5 であって、工程 (C) のマグネシウム用防錆剤として本発明の防錆剤を用いるのが特に好ましい。

また、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、(A) 表面処理剤により処理した後、(B) 防錆前処理剤で処理し、次いで  
(C) マグネシウム用防錆剤で処理する、処理されたマグネシウム及び  
10 /又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、工程 (C) のマグネシウム用防錆剤として本発明の防錆剤を用いるのが特に好ましい。

これら前記 (A)、(B)、(C) の各工程の少なくとも 1 以上の次の工程において、水洗工程を付加するのが好ましい。

本発明は、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、

15 (1) 必要によりバリ取りし、(2) 表面処理剤で処理し、(2-1) 水洗し、(3) 防錆前処理剤で処理し、(3-1) 水洗し、(4) マグネシウム用防錆剤で防錆処理し、(4-1) 水洗し、(5) 乾燥、(6) 塗装又はメッキ処理した後、(7) 組み立てる、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、(4) の工程の  
20 マグネシウム用防錆剤として本発明の防錆剤を用いるのが特に好ましい。

上記方法に使用する表面処理剤としてはリン酸塩又は有機酸を含有する表面処理剤を挙げることができる。

リン酸塩としては、例えばオルトリン酸、縮合リン酸類のアンモニウム塩及びアルカノールアミン塩が挙げられる。

25 縮合リン酸としては、メタリン酸、ポリリン酸が例示できる。メタリン酸としては、トリメタリン酸、テトラメタリン酸等を例示できる。ポ

リリン酸としては、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等を例示できる。

具体的には、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、リン酸モノエタノールアミン、リン酸ジエタノールアミン、リン酸トリエタノールアミン、リン酸イソプロパノールアミン、トリメタリン酸アンモニウム塩、テトラメタリン酸アンモニウム塩、テトラメタリン酸エタノールアミン塩、三リン酸アンモニウム塩、四リン酸アンモニウム塩等が挙げられる。これらリン酸塩は単独で、もしくは二種以上併用できる。

これらの中でもリン酸類のアンモニウム塩及びアルカノールアミン塩が適度なエッチング効果を有し、洗浄後のスマットの発生が少ないことから好ましく、更に好ましくは、高い安全性を有し、廃水処理が容易であり、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金の表面を容易にエッチングでき、且つ過度のエッチングを防止する等といった理由で縮合リン酸アンモニウムが特に好ましい。

該縮合リン酸アンモニウムは公知のものであり、例えば、オルトリン酸（正リン酸）と尿素とを加熱縮合させることにより得られ、この場合に於いてはオルトリン酸と尿素とのモル比がオルトリン酸：尿素＝1：0.5～1：5となる条件下で行うのが好ましい。表面処理剤としては、反応生成物中の未反応の原料、即ちオルトリン酸および尿素が含まれていてもよく、本発明の効果において何ら問題なく使用できる。

リン酸塩の濃度は、通常0.001～90重量％程度、好ましくは0.5～50重量％程度、より好ましくは1～40重量％程度とするがよい。濃度が50重量％を上回ると、洗浄後のマグネシウム表面が黒変し、一方0.5重量％よりも少ないとエッチング不足となり、脱脂効果が不十分となる傾向がある。

しかしながらリン酸塩の濃度が0.5重量％程度よりも少ない場合で

比較的にエッチング不足あるいは脱脂効果が不十分であっても、次工程の防錆前処理剤による処理を行うと、この不具合が補完される。またリン酸塩の濃度が50重量%程度よりも高くマグネシウム表面が黒変した場合にも、次工程の防錆前処理剤による処理を行うと、この不具合が解消される。

有機酸としては、グリコール酸、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸等のカルボン酸類を例示できる。これら有機酸は通常水溶液の状態で使用され、その時の使用濃度としては0.01～50重量%、好ましくは0.1～10%、1～5%程度とすればよい。0.01%よりも少ない場合には、エッチング不足となり、頻繁に処理液に有機酸を追加しなくてはならない。50%よりも多い場合には、過度のエッチングとなるため、好ましくない。これら表面処理剤の中でも、処理液中へのスラッジの生成具合、それに伴う作業性を考慮するとクエン酸が特に好ましい。

表面処理剤を使用することによって、処理後のスマットの発生を少なくでき、次工程の防錆前処理剤で処理することによって、容易に該スマットを除去することができる。使用温度は通常室温程度で十分なエッチング効果が得られるが、30～50℃、好ましくは40℃程度とするのが好ましく、生成するスマットが次工程での処理で容易に除去できる。

本発明において、表面処理剤にはリン酸塩又は有機酸の効果を損わない程度で界面活性剤等の添加剤を加えても良い。

上記方法に使用する防錆前処理剤としてはWO 01/83849に記載のものを使用することができる。

防錆前処理剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類、メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂

肪族アミン類、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、エチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムニトレート等のアンモニウム塩、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、1-アミノピロリジン、モルホリン等の環状アミン類、アンモニア、ヒドラジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類、オルト珪酸ナトリウム、オルト珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム等の珪酸のアルカリ金属塩などを例示できる。これらの防錆前処理剤は1種を単独で又は2種以上を同時に用いることができる。これらの中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。防錆前処理剤の濃度は、0.01~50重量%、好ましくは0.1~30重量%、更に好ましくは1~20重量%程度とすればよい。防錆前処理剤は、防錆剤による処理の前に使用される処理剤であり、被処理物にスプレーやロールコーター等を用いて噴霧或いは塗布したり、処理液剤中に浸漬させる方法等で処理することができる。使用する際、処理液剤を加温して使用するのが好ましく、0~90℃、好ましくは20~80℃程度、更に好ましくは40~70℃とすればよい。

20 本防錆前処理剤で処理することによって、前工程の表面処理工程によって生じたスマットを除去することができ、後の防錆効果、塗膜密着性が向上する。

なお、本発明の防錆剤を処理した後、被処理物を水洗するのが好ましく、該水洗工程を取り入れることで塗装密着性が向上するので特に好ましい。

25

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例、試験例等を挙げて本発明を一層明らかにするが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において単に部とあるのは重量部を意味する。

5 実施例 1

3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール 5部を脱イオン水に投入し、溶解させて100部とした。更に脱イオン水で10倍希釈し、防錆剤(1)を得た。

実施例 2

- 10 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール 5部、モノイソプロパノールアミン 3部を脱イオン水に投入し、溶解させて100部とした。更に脱イオン水で10倍希釈し、防錆剤(2)を得た。

実施例 3

- 15 3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール 5部、モノイソプロパノールアミン 4部を脱イオン水に投入し、溶解させて100部とした。更に脱イオン水で10倍希釈し、防錆剤(3)を得た。

実施例 4

3,5-ジメチルピラゾール 2.5部を脱イオン水に投入し、溶解させて100部とした。更に脱イオン水で5倍希釈し、防錆剤(4)を得た。

20 実施例 5

3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール 5部を脱イオン水に投入し、溶解させて100部とした。更に脱イオン水で10倍希釈し、防錆剤(5)を得た。

実施例 6

- 25 3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール 1部、ラオールXA60/50(ライオン株式会社製、ノニオン性界面活性剤) 5部、パイオニン

C (竹本油脂株式会社製、両性界面活性剤) 2.5 部、テトロニック T R 9 1 3 R (旭電化株式会社製、消泡剤) 0.5 部を脱イオン水 50 部に投入し、水酸化カリウムで pH 7.0 になるよう調整した後、脱イオン水を加えて 100 部の水溶液とし、更にこの水溶液を脱イオン水で 5 5 倍希釈して防錆剤 6 とした。

#### 実施例 7

4-アミノ-1,2,4-トリアゾール 2 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とし、更に脱イオン水で 10 倍希釈し、防錆剤 7 を得た。

#### 10 比較例 1

ペンゾトリアゾール 5 部、モノイソプロパノールアミン 2 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とした。更に脱イオン水で 10 倍希釈し、比較防錆剤 (1) を得た。

#### 比較例 2

15 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール 5 部、p-tert-ブチル安息香酸 5 部、モノイソプロパノールアミン 10 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とした。更に脱イオン水で 10 倍希釈し、比較防錆剤 (2) を得た。

#### 比較例 3

20 1,2,4-トリアゾール 5 部、モノイソプロパノールアミン 2 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とした。更に脱イオン水で 10 倍希釈し、比較防錆剤 (3) を得た。

#### 比較例 4

25 1,2,3-トリアゾール 5 部、モノイソプロパノールアミン 1 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とした。更に脱イオン水で 10 倍希釈し、比較防錆剤 (4) を得た。

## 比較例 5

3, 5-ジメチルピラゾール 2.5 部、p-tert-ブチル安息香酸 2.5 部、モノイソプロパノールアミン 5 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とした。更に脱イオン水で 5 倍希釈し、比較防錆剤  
5 (5) を得た。

## 参考例 1

オルトリン酸と尿素とをモル比で 1 : 2 で混合し、150 ~ 160 °C で 2 時間反応させて縮合リン酸アンモニウムを得た。この縮合リン酸アンモニウムには未反応の尿素及びオルトリン酸が含まれる。得られた縮  
10 合リン酸アンモニウムに脱イオン水を加え約 16 % (w/w) 縮合リン酸アンモニウム水溶液を得、これを表面処理剤 1 とした。

## 参考例 2

クエン酸 3 部を脱イオン水に投入し、溶解させて 100 部とし、表面処理剤 2 とした。

## 15 試験例 1

金型に離型剤 (キャスターエース 225、株式会社日米社) を塗布して成型した、マグネシウム合金 AZ91D (マグネシウム 90 %、アルミニウム 9 %、亜鉛 1 % 含有) の板状成型品 (3 × 15 × 0.2 cm) を用いた。

20 板状成型品を参考例 1 で製造した表面処理剤 1 に室温で超音波発生下 1 分間浸漬し、エアレーション下室温で 1 分間水洗、10 % (w/w) 水酸化カリウム水溶液中で 60 °C で超音波発生下 10 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗後、実施例 6 で製造した防錆剤 6 に 60 °C で超音波発生下 10 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗した。  
25 次いで実施例 1 で製造した防錆剤 (1) に室温で 1 分間浸漬し、室温で 1 分間水洗後 150 °C で 30 分間乾燥し、試験片 (1) を得た。



また、上記操作の防錆剤（１）を実施例２で製造した防錆剤（２）、  
実施例３で製造した防錆剤（３）、比較例１で製造した比較防錆剤

（１）、比較例２で製造した比較防錆剤（２）、比較例３で製造した比較  
防錆剤（３）及び比較例４で製造した比較防錆剤（４）に変更して、同  
5 様に処理し、夫々試験片（２）、試験片（３）、比較試験片（１）、比較  
試験片（２）、比較試験片（３）及び比較試験片（４）を得た。

（塩水噴霧試験）

得られた試験片（１）乃至（３）、及び比較試験片（１）乃至（４）  
に夫々５％（w/w）塩化ナトリウム水溶液を３５℃で８時間及び２４  
10 時間噴霧した後の発錆状況の測定を行った。

発錆状況は、単位面積当たりの発錆面積の割合で示した。

〔表 1〕

	8 時間後	2 4 時間後
試験片 (1)	0 %	0 %
試験片 (2)	0 %	0 %
試験片 (3)	0 %	0 %
比較試験片 (1)	3 %	5 %
比較試験片 (2)	0 %	0 %
比較試験片 (3)	2 %	5 %
比較試験片 (4)	0 %	1 %

## (電気抵抗値測定)

試験片 (1)、(2)、(3)、比較試験片 (2)、(4) の電気抵抗値の  
 5 測定は接触抵抗計ロレスターMP (三菱化学社製、プローブ：2 探針方式) を用い、各試験片表面の任意の 3 点 (3 反復) での抵抗値を測定した。結果、何れも 0.3  $\Omega$  以下の電気抵抗値を示した。

## (塗装密着性試験)

試験片 (1)、(2)、(3)、及び比較試験片 (2) にプライマー (マ  
 10 グナムプライマー グレーHB8655、武蔵塗料株式会社) を塗装  
 (一回塗り、塗膜厚さ 18 ~ 20  $\mu\text{m}$ ) し、160℃で 20 分間焼付け、  
 次いでトップコート (アーマートップ グリーンメタリックAT20-  
 1087、武蔵塗料株式会社) を塗装 (一回塗り、塗膜厚さ 13 ~ 15  
 $\mu\text{m}$ ) し、160℃で 20 分間焼付けて、各試験片について一次及び二  
 15 次塗装密着性試験を行った。

一次塗装密着性試験は、塗装 1 日後 1 mm 升目の基盤目 (100 目) を入れた後、セロハンテープを張り付け、該セロハンテープを剥がした際に残った正常塗膜数を測定して示した。

二次塗装密着性試験は、塗装後 60℃の温水中に 4 時間浸漬、水切り  
 20 後直ちに、前記一次塗装密着性試験と同様にした。

結果を表 2 に示す。表より芳香族カルボン酸を併用すると塗装密着性

が不十分であることが判る。

〔表 2〕

	一次塗装密着性試験	二次塗装密着性試験
試験片 (1)	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0
試験片 (2)	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0
試験片 (3)	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0
比較試験片 (2)	1 0 0 / 1 0 0	7 0 / 1 0 0

## 試験例 2

5 試験例 1 で用いた板状成型品を用いた。

板状成型品をイソプロピルアルコール中に浸漬した後、参考例 1 で製造した表面処理剤 1 に室温で超音波発生下 1.5 分間浸漬し、エアレーション下室温で 1 分間水洗、2 % (w/w) 水酸化カリウム水溶液中で 60℃で超音波発生下 10 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗後、実施例 6 で製造した防錆剤 6 に 60℃で超音波発生下 5 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗した。次いで実施例 2 で製造した防錆剤 (2) に室温で 1 分間浸漬し、室温で 1 分間水洗後 150℃で 20 分間乾燥し、試験片 (4) を得た。

また、上記操作の防錆剤 (2) を比較例 4 で製造した比較防錆剤 (4) に変更して同様に処理し、比較試験片 (5) を得た。

得られた試験片 (4) 及び比較試験片 (5) にそれぞれ塗料 (マグタイト、久保孝ペイント株式会社) を塗布 (一回塗り、塗膜厚さ 15 ~ 20  $\mu$ m) し、160℃で 20 分間焼付け、各試験片について二次塗装密着性試験を行った。

20 〔表 3〕

	二次塗装密着性試験
試験片 (4)	1 0 0 / 1 0 0
比較試験片 (5)	7 2 / 1 0 0

## 試験例 3

## (試験片の調整 1)

金型に離型剤（キャストアース 225、株式会社日米社）を塗布して成型した、マグネシウム合金 AZ91D（マグネシウム 90%、アルミニウム 9%、亜鉛 1% 含有）の板状成型品（ $3 \times 15 \times 0.2$  cm）を用いた。

板状成型品を参考例 1 で製造した表面処理剤 1 に室温で超音波発生下 1 分間浸漬し、エアレーション下室温で 1 分間水洗、10% (w/w) 水酸化カリウム水溶液中で 60℃ で超音波発生下 10 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗後、実施例 6 で製造した防錆剤 6 に 60℃ で超音波発生下 10 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗した。次いで実施例 4 で製造した防錆剤（4）に室温で 1 分間浸漬し、エアレーション下室温で 1 分間水洗後、150℃ で 30 分間乾燥して試験片（5）を得た。

また、上記操作の防錆剤（4）を実施例 5 で製造した防錆剤（5）、比較例 5 で製造した比較防錆剤（5）に変更して、夫々試験片（6）、比較試験片（6）を得た。

## (試験片の調製 2)

試験片の調製 1 で用いた板状成型品を用いた。

板状成型品を 2% (w/w) 水酸化カリウム及び 0.1% (w/w) ノイゲン SD-80（第一工業製薬株式会社製、ノニオン性界面活性剤）の水溶液に 60℃ で超音波発生下 5 分間浸漬した後、エアレーション下室温で 1 分間水洗、参考例 2 で製造した表面処理剤 2 に 30℃ 1 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗、5% (w/w) 水酸化カリウム水溶液中で 60℃ で超音波発生下 5 分間浸漬、エアレーション下室温で 1 分間水洗、実施例 7 で製造した防錆剤 7 に 60℃ で超音波発生下 5

分間浸漬、エアレーション下室温で1分間水洗した。次いで、実施例4で製造した防錆剤4に25℃で1分間浸漬し、エアレーション下室温で1分間水洗後、150℃で20分間乾燥して試験片(7)を得た。

このようにして得られた試験片(7)の外観は金属光沢に優れていた。

#### 5 (塩水噴霧試験)

得られた試験片(5)乃至(7)、及び比較試験片(6)に夫々5%(w/w)塩化ナトリウム水溶液を35℃で8時間及び24時間噴霧した後の発錆状況の測定を行なった。発錆状況は、単位面積当たりの発錆面積の割合で示した。結果を表4に示す。

10 [表4]

	8時間後	24時間後
試験片(5)	0%	0%
試験片(6)	0%	0%
試験片(7)	0%	0%
比較試験片(6)	0%	0%

#### (電気抵抗値)

試験片(5)、(6)、(7)、比較試験片(6)の電気抵抗値の測定は接触抵抗計ロレスターMP(三菱化学社製、プローブ:2探針方式)を用い、各試験片表面の任意の3点(2反復)での抵抗値を測定した。  
15 結果、何れも0.2Ω以下の電気抵抗値を示した。

#### (塗装密着性試験)

試験片(5)、(7)、比較試験片(6)にプライマー(マグナムプライマー グレーHB8655、武蔵塗料株式会社)を塗装(一回塗り、  
20 塗膜厚さ18~20μm)し、160℃で20分間焼付け、次いでトップコート(アーマートップ グリーンメタリックAT-20-1087、武蔵塗料株式会社)を塗装(一回塗り、塗膜厚さ13~15μm)し、160℃で20分間焼付けて、各試験片について一次及び二次塗装密着

性試験を行なった。

一次塗装密着性試験は塗装 1 日後 1 mm 升目の基盤目（1 0 0 目）を入れた後、セロハンテープを貼り付け、該セロハンテープを剥がした際に残った正常塗膜数を測定して示した。

- 5 二次密着性試験は、塗装後 6 0 ℃の温水中に 4 時間浸漬、水切り後直ちに前記一次塗装密着性試験と同様にした。

結果を表 5 に示す。表により芳香族カルボン酸を併用すると塗装密着性が不十分であることが判る。

〔表 5〕

	一次塗装密着性試験	二次塗装密着性試験
試験片（5）	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0
試験片（7）	1 0 0 / 1 0 0	1 0 0 / 1 0 0
比較試験片（6）	1 0 0 / 1 0 0	9 0 / 1 0 0

10

#### 産業上の利用可能性

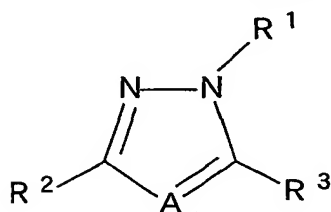
本発明によりマグネシウム及び／又はマグネシウム合金に対して優れた防錆効果を有するとともに塗装密着性の優れた防錆剤、及びそれを用いたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法を提供

15 することができる。

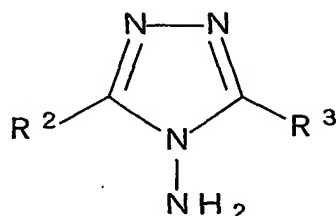
マグネシウム及び／又はマグネシウム合金に対して優れた防錆効果を有するとともに塗装密着性の優れた防錆剤、及びそれを用いたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法を提供する。

## 請求の範囲

1. 式(1)～(2)で表される化合物及びその塩類からなる群より選ばれた少なくとも1種を有効成分として含有するマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。



(1)



(2)

- [式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はC<sub>1-4</sub>アルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子、C<sub>1-4</sub>アルキル基、メルカプト基又はヒドロキシ基、R<sup>3</sup>は水素原子、C<sub>1-4</sub>アルキル基又はヒドロキシ基、Aは-N=又は-C(R<sup>4</sup>)=、R<sup>4</sup>は水素原子又はアミノ基を示す。]
2. 式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子、R<sup>2</sup>がメルカプト基、R<sup>3</sup>が水素原子、Aが-N=である請求の範囲第1項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。
3. 式(1)において、R<sup>1</sup>が水素原子、R<sup>2</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキル基、R<sup>3</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキル基又はヒドロキシ基、Aが-C(R<sup>4</sup>)=、R<sup>4</sup>が水素原子である請求の範囲第1項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。
4. 式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子、R<sup>2</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキル基、R<sup>3</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキル基、Aが-C(R<sup>4</sup>)=、R<sup>4</sup>が水素原子である請求の範囲第1項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。
5. 式(2)において、R<sup>2</sup>は水素原子、R<sup>3</sup>が水素原子である請求の

範囲第 1 項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。

6. 式 (1) ~ (2) で表される化合物が、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾールである請求の範囲第 1 項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金用防錆剤。

7. マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、(A) 表面処理剤により処理した後、(C) マグネシウム用防錆剤で処理する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、該防錆剤として請求の範囲第 1 項記載の防錆剤を使用する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法。

8. マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、(A) 表面処理剤により処理した後、(B) 防錆前処理剤で処理し、次いで (C) マグネシウム用防錆剤で処理する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、該防錆剤として請求の範囲第 1 項記載の防錆剤を使用する、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法。

9. マグネシウム用防錆剤で処理する工程を 2 回以上繰り返す請求の範囲第 7 ~ 8 項のいずれかに記載の処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法。

10. (A)、(B)、(C) の各工程の少なくとも 1 以上の次の工程において、水洗工程を付加する請求の範囲第 7 ~ 9 項のいずれかに記載の製造方法。

11. マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品を、(1) 必要によりバリ取りし、(2) 表面処理剤で処理し、(2-1) 水洗し、(3) 防錆前処理剤で処理し、(3-1) 水洗し、(4) マグネシウム用



防錆剤で防錆処理し、(4-1) 水洗し、(5) 乾燥、(6) 塗装又はメッキ処理した後、(7) 組み立てる、処理されたマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法であって、上記マグネシウム用防錆剤として請求の範囲第1項記載の防錆剤を使用する、マグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法。

5

12. マグネシウム用防錆剤で処理する工程を2回以上繰り返す請求の範囲第11項記載のマグネシウム及び／又はマグネシウム合金製部品の製造方法。